

## **О ПОВЕДЕНИИ КРЕМНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТВАЛЬНЫХ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ ШЛАМОВ**

К ценным техногенным отходам относятся отвальные вольфрамсодержащие шламы, которые образуются в процессе переработки вольфрамитовых концентратов для получения триоксида вольфрама ( $WO_3$ ) на Кировградском заводе твердых сплавов (КЗТС). Вольфрамитовые шламы следует рассматривать как ценное полиметаллическое сырье, содержащее, наряду с вольфрамом, ниобий, тантал и скандий, а также железо, марганец, олово, висмут.

При переработке вольфрамитовых концентратов в шихту сплавления с содой добавляют кремнийсодержащие материалы (песок или отработанную футеровку) для связывания кальция в малорастворимый двухкальциевый силикат и предотвращения потерь вольфрама в составе вторичного шеелита.

В технологической схеме комплексной переработки отвальных вольфрамсодержащих шламов, разработанной в УрФУ предусмотрено проведение кислотной обработки при условиях, когда кремний остается в жидкой фазе, из которой его можно относительно легко выделить.

При кислотной обработке двухкальциевый силикат взаимодействует с соляной кислотой с переводом кремния в раствор в виде кремниевой кислоты, которая в зависимости от условий может оказывать вредное влияние на технологию.

Решающее значение в процессе кислотной обработки играет фильтруемость пульпы. Наибольшая скорость фильтрации наблюдается при концентрации соляной кислоты 10–15%.

При использовании 10 %-й  $HCl$  хорошо идет обескремнивание, но недостаточно полно и медленно выщелачивание (перевод в раствор железа, марганца и других кислоторастворимых элементов).

При концентрации  $HCl$  20 % происходит пептизация  $SiO_2$  (образование золя кремнекислоты) и затем быстрая коагуляция кремнегеля, при этом скорость фильтрации резко уменьшается, а при большей концентрации кремнекислоты получается практически нефiltrуемая пульпа в виде студня. Если же использовать 15 %-ю  $HCl$ , ограничить продолжительность

процесса 5–7 минутами и проводить процесс при охлаждении (термостатировании), то в раствор переходят достаточно полно и кремнезем и железо с марганцем.

Предложенная технология комплексной переработки отвальных шламов, полученных после извлечения вольфрама из вольфрамитовых концентратов, включает двухстадийное солянокислотное выщелачивание.

Сущность способа заключается в том, что кислотное выщелачивание на первой стадии проводят при условиях, когда кремниевая кислота переходит в раствор в виде золя (коллоидного раствора) и сравнительно легко отфильтровывается вместе с раствором, основная масса оксидов железа и марганца также растворяется. При этом наблюдается хорошая фильтруемость пульпы, значительное сокращение массы твердого остатка (по сравнению с переводом кремниевой кислоты в осадок) и соответствующее повышение содержания вольфрама, ниобия и тантала. Потери вольфрама с растворами кислотной обработки сравнительно не велики (5–10 %), поэтому можно отказаться от предварительного автоклавно-содового доизвлечения вольфрама из шламов.

Кремниевую кислоту из раствора после ее последующей коагуляции можно отделить фильтрацией, и после сушки и промывки от хлоридов Fe и Mn получить в виде чистого диоксида кремния. Расход кислоты на первой стадии выщелачивания ниже стехиометрически необходимого количества, поэтому оставшиеся железо и марганец довыщелачивают на второй стадии, где концентрация кислоты не ограничена.

Одним из методов утилизации растворов, получаемых в результате переработки вольфрамитовых шламов, может служить их ступенчатая нейтрализация известью (известковым «молоком») с выделением на первой стадии кремнегипсового осадка, а затем железомарганцевого концентрата, поскольку в раствор при обескремнивании переходит часть железа и марганца.

Твердый остаток второй стадии выщелачивания после извлечения из него вольфрама известными методами представляет собой черновой танталониобиевый концентрат, содержащий также скандий, гафний, цезий, иттербий и другие редкие металлы.

Первые порции осадков нейтрализации можно направить на предприятия строительных материалов, танталониобиевый концентрат на извлечение редких металлов. Смесь оксидов железа и марганца может быть использована для выплавки ферромарганца или использована как сырье для получения диоксида марганца.